5. Elektrontillstånd i en svag periodisk potential

Vågfunktionen för en Blochelektron kan i allmänhet uttryckas i formen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}.$$

Schrödingerekvationen för Fourierkoefficienterna $c_{\vec{k}-\vec{K}}$ är

$$[\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{K})^2 - \varepsilon]c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0$$

Olika lösningar för en given $\vec{k}$-vektor åtskiljs med ett index n, som anger bandets ordningstal.

För fria elektroner är ekvationen

$$(\varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}} - \varepsilon)c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0,$$

$$\varepsilon^0_{\vec{q}} \equiv \frac{\hbar^2}{2m}\vec{q}^2.$$

Ifall $\varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}}$ har ett unikt olikt värde för varje $\vec{K}$-vektor gäller att

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}};\ \psi_{\vec{k}} \sim e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}.$$

Ifall däremot $\varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}}$ är lika för flere olika $\vec{K}$-vektorer $\vec{K}_1 ... \vec{K}_m$:

$$\varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1} = .. = \varepsilon^0_{\vec{K}-\vec{K}_m},$$

finns det m lineärt oberoende planvågslösningar. Då godtyckliga lineära kombinationer av dessa också är lösningar med samma energi kan koefficienterna $c_{\vec{k}-\vec{K}}$ väljas helt godtyckligt för de m $\vec{K}$-värdena $\vec{K}_1, ... \vec{K}_m$.

Betrakta en situation med en svag växelverkningspotential. Till denna kan man alltid addera en konstant så att dess rumsintegral är 0:

$$u_0 = \frac{1}{v}\int_{cell} d^3r u(\vec{r}) = 0.$$

Betrakta en specifik gittervektor $\vec{K}_1$. Schrödingerekvationen blir då med denna som referens

$$(\varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1})c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}-\vec{K}_1} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

Då $u_{\vec{0}} = 0$ uppträder termen $\vec{K} = \vec{K}_1$ inte i summan över $\vec{K}$. Denna ekvation leder till

$$c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1^0}} \sum_{\vec{K}\neq\vec{K}_1} U_{\vec{K}-\vec{K}_1} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

Om detta uttryck insättes i högra membrum av ekvationen ovan fås

$$(\varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1})c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K}\vec{K}'} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}_1}\, U_{\vec{K}'-\vec{K}}}{\varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}}} c_{\vec{k}-\vec{K}'}$$

Om energinivåerna är väl åtskiljda kan denna ekvation approximeras som

$$(\varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1})c_{\vec{k}-\vec{K}_1} \approx \sum_{\vec{K}} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}_1}\, U_{\vec{K}_1-\vec{K}}}{\varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1} - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}}} c_{\vec{k}-\vec{K}_1},$$

varav följer att

$$\begin{aligned} \varepsilon &\approx \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1} + \sum_{\vec{K}} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}_1}\, U_{\vec{K}_1-\vec{K}}}{\varepsilon_{\vec{k}^0-\vec{K}_1} - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}}} \\ &= \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1} + \sum_{\vec{K}} \frac{|U_{\vec{K}-\vec{K}_1}|^2}{\varepsilon^0_{\vec{K}-\vec{K}_1} - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}}} \end{aligned}$$

Detta uttryck anger hur mycket energinivån $\varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_1}$ förändras av växelverkan med kristalljonerna till lägsta ordningen.

Ifall en grupp energivärden $\varepsilon^0_{k-K_1}...\varepsilon^0_{k-K_m}$ ligger mycket nära varandra och väl åtskiljda från alla andra nivåer bör korrektionerna av första ordningen inom gruppen behandlas tillsammans:

$$(\varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{k}-\vec{K}_i})c_{\vec{k}-\vec{K}_i} = \sum_{j=1}^{m} U_{\vec{K}_j-\vec{K}_i} c_{\vec{k}-K_j} + \sum_{\vec{K}\neq\vec{K}_1-\vec{K}_m} U_{\vec{K}-\vec{K}_i} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

$$\approx \sum_{j=1}^{m} U_{K_j - K_i} c_{\vec{K} - K_j}$$

Ifall gruppen av närbelägna energinivåer omfattar bara två nivåer reduceras ekvationssystemet till

$$(\varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{q}}) c_{\vec{q}} = U_{\vec{K}} c_{\vec{q} - \vec{K}},$$
$$(\varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{q} - \vec{K}}) c_{\vec{q} - \vec{K}} = U_{-\vec{K}} c_q = U^*_K c_q.$$

Här är beteckningarna

$$\begin{cases} \vec{q} \equiv \vec{k} - \vec{K}_1 \\ \vec{K} = \vec{K}_2 - \vec{K}_1 \end{cases}$$

I detta fall gäller

$$\varepsilon^0_{\vec{q}} \approx \varepsilon^0_{\vec{q} - \vec{K}} \text{ och } |\varepsilon^0_{\vec{q}} - \varepsilon^0_{\vec{q} - \vec{K}}| >> U, \ \vec{K}' \neq \vec{K}, \ 0.$$

Likheten

$$\varepsilon^0_{\vec{q}} = \varepsilon^0_{\vec{q} - K}$$

gäller då

$$|\vec{q}| = |\vec{q} - \vec{K}|$$

vilket innebär att $\vec{q}$ ligger på ett Braggplan:

Den approximativa likheten

$$\varepsilon^0_{\vec{q}} \approx \varepsilon^0_{\vec{q} - \vec{K}}$$

innebär då att $\vec{q}$ ligger mycket nära ett Braggplan. En svag periodisk potential påverkar därför huvudsakligen de elektrontillstånd vars vågvektorer ligger nära dem som ledder till Braggreflexion.

Det homogena ekvationssystemet för vektorn

$$\begin{pmatrix} c_{\vec{q}} \\ c_{\vec{q}-\vec{K}} \end{pmatrix}$$

har otriviala lösningar bara då ekvationssystemets determinant är 0:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{q}} & -U_{\vec{K}} \\ -U^*_{\vec{K}} & \varepsilon - \varepsilon^0_{\vec{q}-\vec{K}} \end{vmatrix} = 0$$

Lösningarna till denna ekvation är

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon^0_{\vec{q}} + \varepsilon^0_{\vec{q}-\vec{K}}) \pm \sqrt{(\frac{\varepsilon^0_{\vec{q}} - \varepsilon^0_{\vec{q}-\vec{K}}}{2})^2 + |U_{\vec{K}}|^2}$$

Om $\vec{q}$ ligger på ett Braggplan gäller

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{\vec{q}} \pm |U_{\vec{K}}|.$$

Om $U_{\vec{K}} = U^*_{\vec{K}}$ är lösningen för $c_{\vec{q}}$, $\vec{c}_{\vec{q}-\vec{K}}$ då $\vec{q}$ ligger på ett Braggplan

$$c_{\vec{q}} = \pm sgn(U_{\vec{K}}) c_{\vec{q}-\vec{K}}.$$

Detta leder till

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}$$

$$= c_{\vec{k}-\vec{K}_1} e^{i(k-\vec{K}_1)\cdot\vec{r}} + c_{\vec{k}-\vec{K}_2} e^{i(\vec{K}-\vec{K}_2)\cdot\vec{r}}$$

$$= c_{\vec{k}-\vec{K}_2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \{\pm sgn(U_{\vec{K}}) e^{-i\vec{K}_1\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{K}_2\cdot\vec{r}}\},$$

$$\vec{K} = \vec{K}_2 - \vec{K}_1,$$

$$\vec{Q} = \frac{1}{2}(\vec{K}_2 + \vec{K}_1),$$

$$\rightarrow \vec{K}_2 = \frac{1}{2}\vec{K} + \vec{Q},$$

$$\vec{K}_1 = \vec{Q} - \frac{\vec{K}}{2},$$

$$= c_{\vec{k}-\vec{K}_2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \{\pm sgn(U_{\vec{K}}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}/2} + e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}/2}\}$$

Därigenom gäller att

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \sim (cos(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2}))^2 \quad U_{\vec{K}} > 0;\ \varepsilon = \varepsilon^0_{\vec{q}} + |U_{\vec{K}}|$$

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \sim (sin(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2}))^2 \quad U_{\vec{K}} > 0,\ \varepsilon = \varepsilon^0_{\vec{q}} - |U_{\vec{K}}|$$

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \sim (sin(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2})^2) \quad U_{\vec{K}} < 0,\ \varepsilon = \varepsilon^0_{\vec{q}} + |U_{\vec{K}}|$$

$$|\psi_{\vec{K}}(\vec{r})|^2 \sim (cos(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2})^2) \quad U_{\vec{K}} < 0,\ \varepsilon = \varepsilon^0_{\vec{q}} - |U_{\vec{K}}|$$

På ett Braggplan gäller

$$\varepsilon^0_{\vec{q}} = \varepsilon^0_{\vec{q}-K}$$

och

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\vec{q}} = \frac{\hbar^2}{m}(\vec{q} - \frac{1}{2}\vec{K}).$$

Detta innebär att energigradienten är parallell med Braggplanet och att ytor med konstant energi vid ett Braggplan är perpendikulära mot planet.

Detta är lättast att illustrera med ett 1-dimensionellt exempel.

Nära ett Braggplan gäller då

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}q^2 \pm U_K,$$

medan i övrigt

$$\varepsilon \approx \frac{\hbar^2}{2m}q^2.$$

6. Stark bindningsapproximationen

I sådana situationer där elektronvågfunktionerna är centrerade på jonerna är det naturligt att behandla systemet med utgångspunkt i atomära elektronvågfunktioner. I detta fall skrives Hamiltonoperatorn för systemet som

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r}).$$

Här är H_{at} summan över de enskilda atomernas Hamiltonoperatorer och $\Delta U(\vec{r})$ en korrektion som tar i beaktande kristallens periodicitet. Om vågfunktionerna för en elektron bunden till en enda atom är $\psi_n(\vec{r})$ bör hela systemets vågfunktion approximeras med en lineär kombination av typen

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}).$$

Här löper summan över $\vec{R}$ över alla positioner i Bravaisgittret, medan vektorn $\vec{k}$ antar alla sådana värden i elementarcellen i det reciproka gittret som satisfierar de periodiska randvillkoren.

Denna ansats satisfierar Bloch's teorem då

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \psi_n(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') \\
&= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}' - \vec{R})} \psi_n(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \\
&= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}'') \\
&= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi(\vec{r}).
\end{aligned}$$

För denna vågfunktionsapproximation är energierna $\varepsilon_n(\vec{k})$ oberoende av $\vec{k}$. En mer realistisk modell är att ersätta en-atom vågfuntionerna $\psi(\vec{r})$ med en allmännare funktion $\phi(\vec{r})$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}).$$

Ansatsen är nu att funktionen $\phi(\vec{r})$ bör kunna uttryckas som en lineär kombination av ett fåtal en-atomfunktioner:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r})$$

Schrödingerekvationen blir

$$[H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}).$$

Multiplikation med $\psi_n^*(\vec{r})$ leder till

$$[\varepsilon(\vec{k}) - E_m] \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

Nästa steg är att utveckla $\psi(\vec{r})$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{R}} b_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}),$$

$$\begin{aligned} &[\varepsilon(k) - E_m] \sum_n \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) b_n \\ &+[\varepsilon(\vec{k}) - E_m] \sum_n \sum_{\vec{R}\neq\vec{0}} \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \\ &= \sum_{n,\vec{R}} \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi_n(\vec{r} - \vec{R}). \end{aligned}$$

Pga ortogonaliteten är

$$\int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) = \delta_{mn},$$

så att

$$\begin{aligned} &(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) b_m \\ &= -(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n \{ \sum_{\vec{R}\neq 0} \int d^3r \psi_m^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \} b_n \\ &+ \sum_{n,\vec{R}} \{ \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \} b_n. \end{aligned}$$

Alla termer i högra membrum är små, vilket innebär att

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m$$

är litet. Detta innebär att om $\varepsilon(\vec{k})$ inte ligger nära en atomär energinivå b_m måste vara litet.

Betrakta som ett exempel en situation med ett atomärt $s-$ tillstånd som är odegenerat och väl åtskiljt från övriga nivåer. En första approximation är då

$$
\begin{aligned}
(\varepsilon(\vec{k}) - E_s) = -(\varepsilon(\vec{k}) - E_s) \sum_{\vec{R}\neq 0} \int d^3 r \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \\
+ \int d^3 r \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \\
+ \sum_{\vec{R}\neq 0} \int d^3 r \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}.
\end{aligned}
$$

Lösningen till denna ekvation kan skrivas som

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \frac{\beta + \sum \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{1 + \sum \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}},$$

med

$$
\begin{aligned}
\beta &= -\int d^3 r \Delta U |\psi(\vec{r})|^2, \\
\alpha(\vec{R}) &= \int d^3 r \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}), \\
\gamma(\vec{R}) &= -\int d^3 r \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}).
\end{aligned}
$$

Då $\alpha(\vec{R})$ är litet i jämförelse med 1 och då $\gamma(\vec{R}) = \gamma(-\vec{R})$ eftersom $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(-\vec{r})$, fås approximativt

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \beta - \sum_{n.n.} \gamma(\vec{R}) cos(\vec{k}\cdot\vec{R}).$$

Symbolen $n.n.$ anger att $\vec{R}$ värdena i summan enbart löper över de närmaste grannarna till origo.

Exempel: fcc kristall.

12 närmaste grannar till $\vec{0}$:

$$\vec{R} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0),$$

$$\frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1)$$

$$\frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = \frac{a}{2}(\pm k_i, \pm k_j);\ i, j = x, y; y, z; z, x$$

$$\gamma(\vec{R}) = \gamma = \text{konstant fr alla 12 vektorer } \vec{R}:$$

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \beta - 4\gamma\{cos\frac{k_x a}{2})cos(\frac{k_y a}{2})$$

$$+cos(\frac{k_y a}{2})cos(\frac{k_z a}{2}) + cos(\frac{k_z a}{2})cos(\frac{k_x a}{2}\};$$

$$\gamma = -\int d^3 r \psi^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi(x - \frac{a}{2},\ y - \frac{a}{2},\ z)$$